

L28 ANSWER 21 OF 46 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS

AN 1985:524502 CAPLUS

DN 103:124502

TI Heat-stable antioxidants for organic compounds

PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

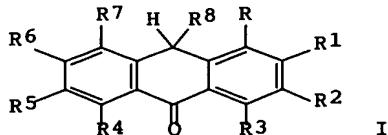
DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP--60088086	A2	19850517	1983JP-0195329	19831020

GI



I

AB An org. compd. for use at high temp. without degrdn. contains a light stabilizer and a heat-stable antioxidant I (R-R7 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, acyloxy, carboxy, hydroxy, amino, nitro; R8 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, carboxy, halogen). Thus, a polypropylene [9003-07-0] compn. contg. Anthrone [90-44-8] 0.1, Sanol LS 770 [52829-07-9] 0.05, and Ca stearate 0.1 phr exhibited melt flow rate (ASTM D 1238) 2.1 g/10 min after pelletization at 280.degree. (1.4 g/10 min, initially), compared with 6.4 g/10 min for a compn. contg. Irganox 1010 instead of anthrone.

IT 9002-88-4 9003-07-0

(antioxidants for, anthrone derivs. as, heat-stable, for use at high temp.)

IT 90-44-8

(antioxidants, heat-stable, for plastics, for use at high temp.)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-88086

⑫ Int.Cl.*

C 09 K 15/06
C 08 K 5/04

識別記号

C A B

府内整理番号

7003-4H
6681-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 安定化された有機化合物

⑮ 特願 昭58-195329

⑯ 出願 昭58(1983)10月20日

⑰ 発明者 河本圭司 広島県佐伯郡廿日市町阿品四丁目30番6号

⑱ 発明者 山中徹 大竹市御園1丁目2番6号

⑲ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑳ 代理人 弁理士 山口和

明細書

1. 発明の名称

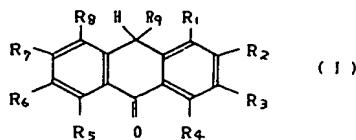
安定化された有機化合物

2. 特許請求の範囲

(I) 有機化合物と光安定剤および下記の一般式

(I) で示される化合物とからなることを特徴とする安定化された有機化合物。

一般式、



(ここで R₁～R₈は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アシリオキシ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、ハロゲンであり、各同一または異つてもよい。R₉は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアル

アルキル、カルボキシル、ハロゲンである。)

(2) 有機化合物 100重量部に対して光安定剤の配合割合が0.001ないし10重量部である特許請求の範囲第1項記載の安定化された有機化合物。

(3) 有機化合物 100重量部に対して一般式(I)で示される化合物の配合割合が0.001ないし10重量部である特許請求の範囲第1項または第2項記載の安定化された有機化合物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は安定化された有機化合物に関する。さらに詳しくは、高温雰囲気下に晒されても酸化による劣化を起こすことのない有機化合物に関する。

有機化合物は酸素の存在下で熱を受けると酸化反応が促進されて劣化を起こす。このため通常は有機化合物中に酸化防止剤を配合して酸化反応を防止することが行われている。たとえば代表的な例である合成樹脂の成形加

工、とくに熱可塑性樹脂の溶融成形加工のように酸素の存存下で高い熱や大きな瞬断応力を受けるような場合には、酸化反応が著しく促進されて樹脂の劣化が生じる。劣化した樹脂は着色していたりまたは機械的強度が低下してたりして、製品としての価値がなくなることが多い。したがつて合成樹脂の成形加工の際には酸化防止剤の併用が必要不可欠である。

ところで合成樹脂などの有機化合物の成形や使用分野によつては、200℃を越える、時には300℃以上の温度領域で成形されたり使用されたりすることがある。このような極めて温度の高い領域では、従来から知られている酸化防止剤の多くは、それ自体が分解を起こして、充分な酸化反応抑制効果を示さないものが多い。このため低い温度領域から高い温度領域に亘り酸化反応の抑制効果を示す酸化防止剤が渴望されている。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、広い温度範囲に亘り酸化防止効果を示す安定剤が得られないか銳意研究を重ねた結果、従来増感剤として知ら

れている、すなわち合成樹脂に添加すると光分解性を付与する性質を有したアントロン類が酸化防止効果を示すことを見出した。しかし単にアントロン類を添加しても耐光安定性に問題があり、用途分野が制限されてしまう。そこで光安定剤を併用すると、光に晒されても分解が生ぜずに本発明の目的が達成できることを見い出した。

アントロン類については、前述したように光分解性を付与する性質を有していることが知られている。たとえば特開昭48-54153号公報には、ポリエチレンまたはポリスチレンにアントロンを配合すると紫外線や日光に晒された場合に分解を生じることが開示されている。また特開昭49-73436号公報にも熱可塑性樹脂にアントロンを配合して光分解性を付与したものが、米国特許第3219566号公報にもポリエチレン、ポリブロピレン、エチレン・プロピレン共重合体に有機溶媒の存在下アントロンを配合して紫外線を照射すると架橋反応を起こすことが開示されている。しかしながらこれらの各先行文献には、ア

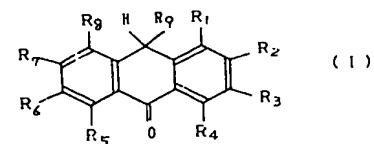
アントロンが有機化合物の熱劣化を抑える作用、とくに 250℃を越えるような熱雰囲気下でも前記作用を持続し、耐熱安定剤として優れた性質を有していることについては全く記載も示唆もない。むしろアントロンのような光増感化合物は熱的に不安定であるために、上記各文献の実施例でも例示されているように、できる限り低い温度で（通常 220℃以下）で成形しているのが一般的である。

またアントロンの光分解性または架橋反応性と耐熱安定剤としての性能をその機構上から推考してみると、前者の光分解性や架橋反応性はアントロンが $200\text{m}\mu$ ～ $320\text{m}\mu$ の波長を有する紫外線領域光を吸収し易く、そのため吸収した光エネルギーによつてかまたはアントロン自身の光分解による生成物によつて、有機化合物の分子鎖が切断されて分解するかまたは分子鎖間の橋かけを行つためと考えられる。一方後者の耐熱安定剤としての性質は、熱により発生する分子鎖のラジカル発生点に本発明に用いられるアントロン系化合物が集中的に作用してラジカル反応をトラップするのであ

つて、その作用、効果は前者の場合と全く異り、むしろ従来の知見とは全く逆に有機化合物の分解あるいは架橋反応を抑制するという作用、効果を有することを見出したのである。

すなわち本発明は、有機化合物と光安定剤および下記の一般式(1)で示される化合物とからなることを特徴とする安定化された有機化合物に関するもの。

一般式、



(ここで $R_1 \sim R_8$ は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アシルオキシ、カルボキシリ、ヒドロキシリ、アミノ、ニトロ、ハロゲンであり、各同一または異ついててもよい。 R_9 は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリ

ールまたはアルアルキル、カルボキシル、ハロゲンである。)

本発明の一般式(1)で示される化合物は基本的にはアントロンまたはその誘導体であるが、本発明の目的である熱に対する酸化防止作用を有するためには10位に少なくとも1個の水素原子が付いていなくてはならない。10位の水素原子が2個とも他の原子または原子団に置換されたようなジ置換されたアントロンは、耐熱安定剤としての効果に劣るので好ましくない。

ここで一般式(1)で示されるR₁～R₈が取りえる基としては、

(1) 水素

(2) アルキル：好ましくは炭素原子数1～8のアルキルであつて、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、sec-ベンチル、tert-ベンチル、ヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルなどであつ

て、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(3) シクロアルキル：好ましくは炭素原子数5～8のシクロアルキルであつて、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシル、α-メチルシクロヘキシル、シクロオクチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(4) アリール：好ましくは炭素原子数6～20のアリールであつて、たとえばフェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(5) アルアルキル：好ましくは炭素原子数7～20のアルアルキルであつて、たとえばベ

ンジル、フェニルメチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどであつて、これらの水素原子数は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(6) アルコキシ：好ましくは炭素原子数1～18のアルコキシであつて、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブロボキシ、ブロボキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ベンチルオキシ、オクタデシルオキシなどである。

(7) アシルオキシ：好ましくは炭素原子数2～18のアシルオキシであつて、たとえばアセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、パレリルオキシ、イソバレンイルオキシ、ステアリルオキシなどである。

(8) カルボキシル

(9) ヒドロキシル

(10) アミノ

⑩ニトロ

四塩素、ツツ素または臭素などのハロゲンなどが例示できる。R₁～R₈は上記に示した基を各同一または異なつて取ることができる。

R₉が取りうる基は、R₁～R₈と同様に水素、置換してもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、カルボキシル、ハロゲンである。

一般式(1)で示される化合物の具体的は、アントロン、1-メチルアントロン、2-メチルアントロン、3-メチルアントロン、10-メチルアントロン、10-エチルアントロン、1,3-ジメチルアントロン、1,4-ジメチルアントロン、2,3-ジメチルアントロン、2,4-ジメチルアントロン、2,6-ジメチルアントロン、2-フェニルアントロン、10-フェニルアントロン、10-ベンジルアントロン、2-クロロアントロン、10-クロロアントロン、1,6-ジクロロアントロン、4,10-ジクロロアントロン、10-ブロモアントロン、1-メトキシアントロン、1-アセトキシアントロン、10-ア

セトキシアントロン、1-ヒドロキシアントロン、10-カルボキシアントロン、2-ジメチルアミノアントロン、1,5-ジアミノアントロン、10-ニトロアントロン、1-クロロ-10-フェニルアントロン、1,5-ジクロロ-10-フェニルアントロン、10,10-ビアントロニルなどを例示することができる。

また本発明の一般式(1)で示される化合物には、たとえば常温で他の構造を取りながら有機化合物が置かれる熱昇華状態たとえば合成樹脂の場合にはその溶融混合時あるいは成形加工時の温度条件下一般式(1)の構造に変化するような化合物も含むものとする。このような化合物として具体的には、9-アントロール、10-メチル-9-アントロール、10-フェニル-9-アントロール、10-ニトロ-9-アントロールなどの9-アントロール系化合物が例示できる。

一般式(1)で示される化合物の使用割合は、対象となる有機化合物の種類によつても異なるが、概ね有機化合物100重量部に対して0.001ないし

10重量部、とくに0.01ないし3重量部が好適な割合である。配合割合が前記範囲をはずれると、酸化防止効果が充分でないかむしくは有機化合物が本来有している優れた性質を損なつたり、経済的に不利になつたりする。

本発明の他の成分である光安定剤は周知の安定剤が使用できる。

これらの光安定剤としてはたとえば、2-ヒドロキシ-4-メトキベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキベンゾフェノン、2,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール

ール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノート))-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、α-シアノ-β-メチル-β-(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類及びN-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシ-5-tert-フェニルシユウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシユウ酸ジアミドなどのシユウ酸ジアミド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバシエート、ポリ((6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル(4-(2,2,6,6-

テトラメチルビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン)、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジン)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

光安定剤の使用割合は対象となる有機化合物の種類によつても異なるが、概ね有機化合物100重量部に対して0.001ないし10重量部、とくに0.01ないし3重量部が好ましい割合である。使用割合が前記範囲をはずれると光分解性を抑えることができず製品価値を低下させるか、有機化合物が本来有している優れた性質を損なつたりする。

本発明に使用できる有機化合物としては、以下の有機化合物が例示できる。

(A) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルベンテン-1、ポリブテン

-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

または前記の重合体を混成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、スチレン・イソブチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボネンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロツク共重合体など、

(B) ハロゲン含有ビニル重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(C) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニ

トリル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体など、

(D) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルカタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など、

(E) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビス

グリシジルエーテルから誘導された重合体など

(F) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(G) ポリフェニレンオキシド、

(H) ポリカーボネート、

(I) ポリスルfonyl、

(J) ポリウレタンおよび尿素樹脂

(K) シアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクトムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

(L) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサンテレフタレートなど、

(M) アルデヒドとエノール、尿素またはメラミンとから誘導された架橋構造を有した重合体

具体的にはエノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

(N) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(O) 饰和および不饱和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不饱和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

(P) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、セルロースエーテルなど、

(Q) その他の有機化合物、

具体的には鉛油、動植物油、ロウなど

本発明の一般式(I)で示される化合物は200

てを越すような高温領域とくに 250℃を越すような温度さらには 300℃を越えるような温度でも充分な酸化防止作用を発揮するので、このような高温領域で成形する合成樹脂に配合することによつて、成形加工時の熱や剪断应力による樹脂の酸化劣化を防止することができる。通常こののような高温で成形加工する例としては、熱可塑性樹脂と光安定剤および一般式(1)の化合物をリボンプレンダー、タンブラー・プレンダー、ヘンシエルミキサーなどで混合あるいは混合後押出機、パンバリーミキサー、二本ロールなどで溶融混合するか炭化水素や芳香族溶媒に溶解してポリマー溶液に混合し、その後単軸押出機、ペント式押出機、二本スクリュー押出機、三本スクリュー押出機、円錐型二本スクリュー押出機、コニーダー、プラティフィケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリューレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、プロー成形などを行う。

本発明においては、その他公知の種々の配合剤

を併用してもよい。このような配合剤としてはたとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルオネット、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネット、2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネット、2,2'-メチレーブチルベンジル(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール)、ビス(3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシド)グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-ク

レゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル)テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット)メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシエニル)プロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチル

フェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系抗酸化剤としてはたとえばジラウリル-ジミリストチル-、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネット及びブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオブロピオネット)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホ

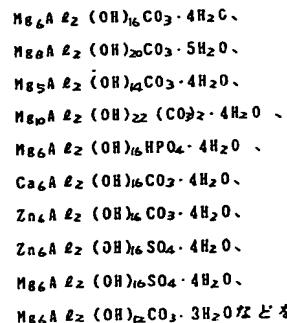
スファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂-混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビ(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールボリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)-ビス(4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール))-1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフ

エニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナヌレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ベンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,

5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど、また別には一般式
 $M_xA_{2y}(OH)_{2x+3y-2z}(A)_{z-a}H_{20}$

(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複合化合物、たとえば



などを配合してもよい。
 成形加工性改善のため滑剤を配合してもよく、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワツ

クス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの中間塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

その他必要に応じて、造粒剤、帯電防止剤、可塑剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、無機または有機の充填剤、餌料、染料など通常配合される化合物も併用することができる。

以下、実施例により本発明の内容を説明するが、

本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的を阻むられない限り、如何なる態様も取り得る。

実施例1～3および比較例1～2

メルトフローレート（以下MFRと略称する）
 $1.4\text{g}/10\text{min}$ (ASTM D 1238, L)、密度
 $0.912\text{g}/\text{cm}^3$ (ASTM D 1505) のポリプロピレン 100重量部、第1表に示す化合物を配合して
ヘンシエルミキサーで混合したのち、20mmの押
出機にて280℃で造粒した。製造したペレットの
MFR (ASTM D 1238, L) および極限粘度
(以下(η)と略称する。135℃、デカリソ) を
第1表に示す。尚ポリプロピレンには、ハロゲン
捕捉剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量
部配合してある。

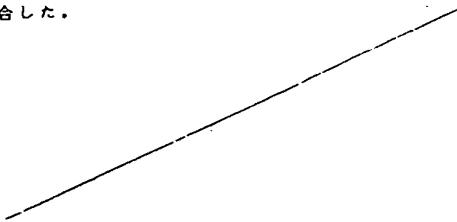
第1表

例	配 合 物		M F R (g/10min)	(η) (dl/g)
	化 合 物 名	重量部		
実施例1	アントロン／サノールLS770 1)	0.1/0.05	2.1	2.66
" 2	10-フェニルアントロン／サノールLS770	0.1/0.05	2.2	2.69
" 3	10,10-ジメチルアントロン／チヌビン326 2)	0.1/0.05	4.0	2.27
比較例1	Irganox 1010 3) /サノールLS770	0.1/0.05	6.4	2.04
" 2	BHT 4) /チヌビン326	0.1/0.05	4.6	2.22

- 1) サノールLS770 : ビス(2,2'6,6'-テトラメチル-4-ヒペリジン)セバケート
- 2) チヌビン326 : 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- 3) Irganox 1010 : テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン
- 4) BHT : 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

実施例4および比較例3~5

MFR 0.8g/10min (ASTM D 1238, E)、密度0.945g/cm³ (ASTM D 1505) の高密度ポリエチレン100重量部に、第2表に示す化合物を配合し、ヘンシエルミキサーで混合したのち、20mmφ押出機にて190℃の温度で造粒した。得られたペレットを用いて、さらに300℃の条件で造粒を3回繰り返した。合計4回(190℃×1回、300℃×3回)の溶融混練がなされて得られたペレットのMFR (ASTM D 1238, E)と[η] (135℃、デカリソ) の経時変化を第2表に示す。尚高密度ポリエチレンには、同時にハロゲン補助剤としてステアリン酸カルシウムを0.01重量部配合した。



第2表

例	配 合 物	重 量 部	M F R (g / 10min)			(η) (dl / g)		
			2回目	3回目	4回目	2回目	3回目	4回目
実施例4	アントロン/サノールLS770	0.05/0.05	0.75	0.67	0.64	2.14	2.17	2.13
比較例3	Irganox 1010/BHT/サノールLS770	0.05/0.05/0.05	0.80	0.62	0.65	2.09	1.94	1.83
“ 4	Irganox 1010/EPQ 5)/サノールLS770	0.05/0.05/0.05	0.82	0.51	0.36	2.25	1.97	1.81
“ 5	アントラキノン/サノールLS770	0.05/0.05	0.29	0.20	0.12	2.13	2.12	2.18

5) EPQ: テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト

実施例5～7および比較例6～7

MFR 0.5g/10min (ASTM D 1238, 260℃、5kg)、密度0.835g/10min cd (ASTM D 1505) のポリ4-メチルベンテン-1 (100重量部に、第2表に示す化合物を配合し、ヘンシエルミキサーで混合したのち、20mmφ押出機にて340℃の温度で造粒した。製造したペレットのMFR (ASTM D 1238, 260℃、5kg) と(%) (135℃、デカリン) を第3表に示す。尚ポリ4-メチルベンテン-1には、同時にハロゲン補促剤としてステアリン酸亜鉛を0.03重量部配合してある。

第3表

例	配合物		MFR (g/10min)	(%) (d/g)
	化合物名	重量部		
実施例5	アントロン/サノールLS770	0.05/0.05	7.9	2.78
	6 10-フェニルアントロン/チスピソ326	0.05/0.05	5.1	3.10
	7 アントロン/BPQ/サノールLS770	0.05/0.05/0.05	4.5	3.24
比較例6	Irganox 1010/サノールLS770	0.25/0.05	76	1.55
	7 Irganox 1010/BPQ/サノールLS770	0.05/0.05/0.05	70	1.64

実施例8および比較例8

実施例1と同じポリプロピレン 100重量部に、第4表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミキサードで混合したのち同様にして造粒した。得られたペレットのMFRおよび(カ)を第4表に示す。

次いでペレットより 200℃でプレス成形し、厚さ 0.5mmのプレスシートを作成し、該シートから長さ 5mmのタンベル試験片を打抜き、ASTM D 1499に準じ、耐候性試験を行った。測定条件はブラックパネル温度 63 ± 3 ℃、水噴霧(12分間)1回/1時間であり、評価は試験前後における引張り破断点伸び率で行った。

第 4 表

例	配 合 物		M F R (g/10min)	(カ) (dl/g)	引張り破断点伸び率(%)		
	化 合 物 名	重 量 部			100時間	200時間	400時間
実施例8	アントロン	0.05	2.4	2.57	90	70	20
	サノール S770	0.05					
	Irganox 1010	0.1					
	Irganox 1076 6)	0.1					
比較例8	アントロン	0.05	2.36	2.60	20	0	0
	Irganox 1010	0.1					
	Irganox 1076	0.1					

6) Irganox 1076: n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3'5'-ジ-tert-ブチルフェノール) プロピオネット

手続補正書(自発)

昭和58年ノム月ニ6日

記

特許庁長官 若杉和夫殿

実施例9および比較例9

ポリカーボネート(帝人バーライト)を粗粉末に粉碎後、120℃、24時間で真空乾燥した。乾燥後のポリカーボネート粉末100重量部にアントロンおよびサノールレS770を0.1重量部づつ配合し、20mmφ押出機にて340℃で造粒した。得られたペレットはほとんど着色していなかった。
一方アントロンの代わりにIonox 100(4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)を0.1重量部配合したものは黄色に着色していた。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山口和

1. 事件の表示

昭和58年特許願第195329号

2. 発明の名称

安定化された有機化合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山口和
電話 (03) 580-2019

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書32頁第3表実施例5および実施例6の

配合物重量部をそれぞれ0.05/0.05から0.25

→0.05に補正する。

以上

58.12.26